

REFLECTION PREVENTING FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

Patent number: JP6118656
Publication date: 1994-04-28
Inventor: NEMOTO HIROAKI; ENDO MASAYUKI; ISAMOTO YOSHITSUGU; MIURA TAKAO
Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Classification:
- International: G03F7/11; H01L21/027; G03F7/11; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; H01L21/027
- european:
Application number: JP19920288131 19921005
Priority number(s): JP19920288131 19921005

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6118656

PURPOSE:To enhance antihalation effect, to prevent sublimation of a radiation absorbing material in a reflection preventing film and occurrence of intermixing, and to obtain superior heat resistance by incorporating a copolymer having at least each one kind of specified repeating unit. CONSTITUTION:The reflection preventing film contains at least one kind of repeating unit represented by formulae I-III in which each of R<1>-R<3> is, independently, H or an organic group and R<1>>R<2> in formula II; R<4> is an organic group having an epoxy group; X is a divalent group; each of R<5> and R<6> is, independently, H, OH, halogen, or amino; each of R<7> and R<8> is, independently, an organic group; and each of n and m is an integer.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118656

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. ⁵ G 0 3 F 7/11 H 0 1 L 21/027	識別記号 5 0 3	庁内整理番号 7352-4M	F I	技術表示箇所 H 0 1 L 21/ 30 3 6 1 T
--	---------------	-------------------	-----	----------------------------------

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-288131

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 根本 宏明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜およびレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および保存安定性が良好で、解像度、精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜、並びにレジストパターンの形成方法を提供する。

【構成】 反射防止膜は、不飽和カルボン酸単量体、エポキシ基含有不飽和単量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和単量体をそれぞれ1種以上有する共重合体を含有する。レジストパターンは、基板上に予め反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成し、次いで放射線を照射し、現像することによって形成される。

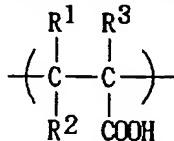
*表される繰返し単位を、それぞれ1種以上有する共重合体を含有することを特徴とする反射防止膜。

【化1】

... (1)

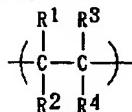
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される繰返し単位、下記式(2)で表される繰返し単位および下記式(3)で*



[式(1)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示す。]

【化2】

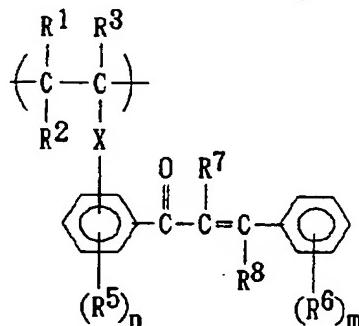


... (2)

※ [式(2)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、R⁴はエボキシ基含有有機基を示す。]

【化3】

※



... (3)

[式(3)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、Xは2価の基または単結合を示し、R⁵およびR⁶は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基または有機基を示し、R⁷およびR⁸は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基または有機基を示し、nは1～4の整数であり、mは1～5の整数である。]

【請求項2】 基板上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、該レジスト膜に所定パターン形状に放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当たり、予め基板上に、請求項1記載の反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィープロセスにおける微細加工に有用な反射防止膜、並びに該反射防止膜を用いるレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィープロセスにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、サブハーフミクロンオーダーでの微細加工を可能にする技

術の開発が進められている。このリソグラフィープロセスにおいては、ノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト等のレジストを、通常、基板上に0.5～10 μmの厚さで塗布し、縮小投影露光装置（ステッパー）によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウムシリコン合金やアルミニウムシリコン-銅合金等のアルミニウム合金、ポリシリコン、タンクステンシリサイド等の基板表面で、また照射波長（例えば遠紫外線等）によってはシリコン等の他の基板表面でも、照射した放射線が反射してハレーションが生じるため、放射線を照射してはならない領域にも放射線が到達し、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。この問題を解決するため、従来、ポジ型レジストに染料等の放射線吸収剤を添加して、該レジストの放射線透過性を低くし、放射線照射時の基板表面での反射を抑制する方法が試みられている。しかしながら、このような放射線吸収剤を添加する方法では、照射された放射線がレジスト膜の深部にまで十分に到達することができないため、レジストパターンの形状が悪化したり、感度、解像度、焦点深度等が低下したり、レジストの保存安定性が低下したり、レジスト性能が低下したり、現像性が悪化して、解像度が低下する等の問題がある。そこで、前記方法に代

わるものとして、高反射性の基板表面上に照射した放射線を吸収する反射防止膜を形成して反射を抑え、ハレーションを防止する方法が提案されている。このような反射防止膜としては、まず、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成される、チタン膜、二酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜または α -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかったり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別の装置を必要とする等の欠点がある。この無機系反射防止膜における欠点を補うため、特にポリアミン酸(共)重合体またはスルホン(共)重合体と染料とからなる有機系反射防止膜が提案されている(例えば特開昭59-93448号公報参照)。この反射防止膜は導電性がなく、また適当な溶媒に溶解することにより、特別の装置を必要としないで、レジストと同様の方法によって基板上に塗布できるものである。しかしながら、ポリアミン酸(共)重合体またはスルホン(共)重合体と染料となる反射防止膜は、(イ) 染料の添加量が制約されるため、ハレーションを十分に防止できず、(ロ) ベーキングおよび乾式エッチング工程中に染料の一部が反射防止膜中から昇華するために、ハレーション防止効果が著しく低下したり、装置の汚染を招き、(ハ) レジストとわずかに混ざり合う(これは、インターミキシングと呼ばれる。)ため、レジストの解像度や現像性等の低下を来し、(ニ) 耐熱性が悪く、放射線照射後のベーキングおよび乾式エッチング時にレジストパターンの変形を来しやすく、あるいは(ホ) レジストパターンを現像後の乾式エッチングにより反射防止膜に転写する際に、反射防止膜のエッチング速度がレジストのエッチング速度と同等以下であるため、レジストパターンが損傷を受け、正確なパターン転写ができない等の問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、前記従来の諸問題を克服し、ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および保存安定性が良好で、解像度、精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜、並びにレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止膜は、下記式(1)で表される繰返し単位、下記式(2)で表される繰返し単位および下記式(3)で表される繰返し単位を、それぞれ1種以上有する共重合体を含有することを特徴とするものである。

【化1】 [式(1)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示す。]

【化2】 [式(2)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、R⁴はエポキシ基含有有機基を示す。]

【化3】 [式(3)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、Xは2価の基を示し、R⁵およびR⁶は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基または有機基を示し、R⁷およびR⁸は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基または有機基を示し、nは1~4の整数であり、mは1~5の整数である。]また、本発明のレジストパターンの形成方法は、基板上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、該レジスト膜に所定パターン形状に放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当り、予め基板上に、前記反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成することを特徴とするものである。

【0005】以下本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。本発明の反射防止膜を構成する共重合体は、前記式(1)で表される繰返し単位に対応する単量体(以下、「不飽和カルボン酸単量体」という)、前記式(2)で表される繰返し単位に対応する単量体(以下、「エポキシ基含有不飽和単量体」という)および前記式(3)で表される繰返し単位に対応する単量体(以下、「シンナモイルフェニル基含有不飽和単量体」という)のそれぞれ1種以上を共重合することによって製造することができる。

【0006】式(1)において、R¹~R³の有機基としては、例えばアルキル基(例えばメチル基、エチル基等の炭素数1~10のアルキル基)；カルボキシル基；カルボキシアルキル基(例えばカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基等の炭素数2~10のカルボキシアルキル基)；アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2~10のアルコキシカルボニル基)；アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2~10のアシルオキシ基)；アリール基(例えばフェニル基、クメニル基等の炭素数6~10のアリール基)；アラルキル基(例えばベンジル基等の炭素数7~12のアラルキル基)；アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基)；環状アルキル基(例えばシクロヘキシル基等の炭素数3~10の環状アルキル基)；シアノ基；アミド基等を挙げることができる。

【0007】このような不飽和カルボン酸単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アトロバ酸、3-アセチルオキシ(メタ)アクリル

酸、3-ベンゾイルオキシ(メタ)アクリル酸、 α -ベンジルアクリル酸、 α -メトキシアクリル酸、3-シクロヘキシリ(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸；前記不飽和ポリカルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエ斯特ル、モノ- n -ブチルエ斯特尔等の遊離カルボキシリ含有エ斯特尔；前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシリ含有ニトリル誘導体、前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシリ含有アミド誘導体等を挙げることができる。これらの不飽和カルボン酸单量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0008】また、式(2)において、 $R^1 \sim R^3$ の有機基としては、式(1)と同様のものを挙げることができ、また、 R^4 のエポキシ基含有有機基としては、例えばエポキシ基含有アルキル基(例えばエポキシエチル基、グリシジル基等の炭素数2~10のエポキシ基含有アルキル基)；前記エポキシ基含有アルキル基が-0-基または-0- R^9 -基(但し、 R^9 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)を介して式(2)で表される繰返し単位を構成する主鎖炭素原子に結合したエポキシ基含有エーテル基(例えば炭素数2~10のエポキシ基含有エーテル基)、前記エポキシ基含有アルキル基が-COO-基または-COOR⁹-基(但し、 R^9 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)を介して式(2)で表される繰返し単位を構成する主鎖炭素原子に結合したエポキシ基含有エスチル基等(例えば炭素数3~10のエポキシ基含有エスチル基)を挙げることができる。

【0009】このようなエポキシ基含有不饱和单量体としては、例えば3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-2-メチルブテン、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらのエポキシ基含有不饱和单量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0010】さらに、式(3)において、 $R^1 \sim R^3$ の有機基としては、例えば式(1)と同様のものを挙げることができ、Xの2価の基としては例えば-COO-基、-COOR⁹-基、-0-基、-0R⁹-基(但し、 R^9 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)等を挙げることができ、 R^5 および R^6 の有機基としては、例えば式(1)と同様のもののほか、アルケニル基、環状アルキルオキシ基等を挙げることができ、 R^7 および R^8 の有機基としては、例えば式(1)と同様のものを挙げることができる。

【0011】このようなシンナモイルフェニル基含有不

饱和单量体としては、例えば4'-シンナモイルフェノール、4'-(4-ヒドロキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-メチルシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメチルシンナモイル)フェノール、4'-(3-メトキシ-4-メチルシンナモイル)フェノール、4'-(4-エチルシンナモイル)フェノール、4'-(4-イソプロピルシンナモイル)フェノール、4'-(4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-メトキシシンナモイル)フェノール、2'-
10-(4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-メトキシ- α -シナモイル)フェノール、4'-(3,4,5-トリメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-ニトロシンナモイル)フェノール、4'-(4-ニトロ-3-クロロシンナモイル)フェノール、4'-(α -クロロ-4-アミノシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ- β -アリル-3,4-ジメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(β -イソプロペニル-3,4,5-トリメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-ニトロ-3-ベンズル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-ニトロシンナモイル)フェノール、4'-(3-メチル-4-ニトロシンナモイル)フェノール、2'-(4-メトキシシンナモイル)-4'-(メトキシフェノール、4'-(3,4-ジオキソレニルシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-(N,N-ジメチルアミノ)シンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-モリホリノシンナモイル)フェノール、4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)-2'-(ニトロフェノール、2'-(メトキシ-4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)フェノール等のシンナモイルフェノール類の(メタ)アクリレート；前記シンナモイルフェノール類とヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのエーテル；前記シンナモイルフェノール類のビニルエーテル；前記シンナモイルフェノール類の(メタ)アリルエーテル；4'-シンナモイルスチレン、4'-(4-ヒドロキシシンナモイル)スチレン、4'-(4-メチルシンナモイル)スチレン、4'-(3,4-ジメチルシンナモイル)スチレン、4'-(3-メトキシ-4-メチルシンナモイル)スチレン、4'-(4-エチルシンナモイル)スチレン、4'-(4-イソプロピルシンナモイル)スチレン、4'-(4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(2-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)スチレン、4'-(4-メトキシ- α -シナモイル)スチレン、
20-40

50

4'-(3,4,5-トリメトキシシンナモイル)スチレン、4'-(4-ニトロシンナモイル)スチレン、4'-(4-ニトロ-3-クロロシンナモイル)スチレン、4'-(α -クロロ-4-アミノシンナモイル)スチレン、4'-(α -シアノ- β -アリル-3,4-ジメトキシシンナモイル)スチレン、4'-(β -イソブロペニル-3,4,5-トリメトキシシンナモイル)スチレン、4'-(2-ニトロ-3-ベンシル-4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(2-ニトロシンナモイル)フェノール、4'-(3-メチル-4-ニトロシンナモイル)スチレン、2'-(4-メトキシシンナモイル)-4'メトキシスチレン、4'-(3,4-ジオキソレニルシンナモイル)スチレン、4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)スチレン、4'-(α -シアノ-4-(N,N-ジメチルアミノ)シンナモイル)スチレン、4'-(α -シアノ-4-モリホリノシンナモイル)スチレン、4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(α -シアノ-3-メチル-4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)-2'ニトロフェノール、2'メトキシ-4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)スチレン等を挙げることができる。これらのシンナモイルフェニル基含有不飽和單量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明の反射防止膜における各单量体の共重合比率は、不飽和カルボン酸单量体が通常、2~50モル%、好ましくは5~45モル%、特に好ましくは10~40モル%であり、エポキシ基含有不飽和單量体が通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、特に好ましくは15~45モル%であり、シンナモイルフェニル基含有不飽和單量体が通常、2~60モル%、好ましくは5~50モル%、特に好ましくは10~45モル%である。不飽和カルボン酸单量体が2モル%未満では、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングが生じるおそれがあり、50モル%を超えると、共重合体の保存安定性が低下する傾向がある。また、エポキシ基含有不飽和單量体が5モル%未満では、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングが生じるおそれがあり、60モル%を超えると、共重合体の保存安定性が低下する傾向がある。さらに、シンナモイルフェニル基含有不飽和單量体が2モル%未満では、ハレーション防止効果が不十分となるおそれがあり、60モル%を超えると、共重合体の保存安定性、塗布性等が低下する傾向がある。

【0013】本発明の反射防止膜を構成する共重合体を製造する際には、不飽和カルボン酸单量体、エポキシ基含有不飽和單量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和單量体以外に、嵩高い基を有する不飽和單量体を共重合させることができ、それにより、共重合体の保存安

定性をさらに改善することができる。このような嵩高い基を有する不飽和單量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-t-ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジメチルビニルスチリルシラン、イソプロペニルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール、ビニルシクロヘキセン、エチリデンノルボルネン、シクロペ

10 シタジエン、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロタル酸等が挙げられる。これらの嵩高い基を有する不飽和單量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

20 【0014】前記嵩高い基を有する不飽和單量体の共重合比率は、通常、50モル%以下、好ましくは10~40モル%、特に好ましくは15~35モル%である。この共重合比率が50モル%を超えると、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングを生じ、また塗布性も悪くなるおそれがある。

【0015】さらに、本発明の反射防止膜を構成する共重合体を製造する際には、保存安定性、熱硬化性、塗布性、環式エッティング性等を改良する目的で、前記以外の不飽和單量体を共重合させることができる。このよう

30 单量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物；エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロブロピレン等のハロゲン化オレフィン系化合物；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ビペリレン、2,3-ジメチルブタジエン、メチルベンタジエン等のジエン系化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル；2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等のハロゲン含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレ

40

50

ート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有ビニル系化合物；(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等のアミド基含有ビニル系化合物；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系化合物等が挙げられる。これらの不飽和单量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その共重合比率は、通常、30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。

【0016】本発明の反射防止膜を構成する共重合体は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等の適宜の方法により、塊状重合、懸濁重合、塊状・懸濁重合、乳化重合、溶液重合、沈殿重合等の種々の重合形態で製造することができる。

【0017】また、前記共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等の種々の構造を取ることができる。前記ブロック共重合体の場合、各重合体ブロックは、不飽和カルボン酸单量体、エポキシ基含有不飽和单量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和单量体のいずれか1種のみからなることも、これらの不飽和单量体の2種以上からなることもでき、あるいは前記グラフト共重合体の場合、幹重合体および枝重合体のそれぞれは、不飽和カルボン酸单量体、エポキシ基含有不飽和单量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和单量体のいずれか1種のみからなることも、これらの不飽和单量体の2種以上からなることもできる。

【0018】本発明の反射防止膜を構成する共重合体は、炭素-炭素不飽和結合が存在する場合、水素添加して使用することもできる。

【0019】本発明の反射防止膜を構成する共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」といふ。)は、反射防止膜の所望の特性に応じて適宜選択されるが、通常3,000~1,000,000、好ましくは4,000~700,000、特に好ましくは5,000~500,000である。M_wが3,000未満であると、反射防止膜を形成する際の塗布性、成膜性等が低下する傾向を示し、また1,000,000を超えると、構成单量体の種類、共重合比率等によっては、溶剤に対する溶解性、塗布性、保存安定性等が低下する場合がある。

【0020】本発明の反射防止膜は、式(1)で表される繰返し単位、式(2)で表される繰返し単位および式(3)で表される繰返し単位を、それぞれ1種以上有する共重合体を含有する材料(以下、「反射防止膜材料」という。)からなるが、該反射防止膜材料には、本発明の所望の効果を損なわない限り、各種添加剤を配合することができる。

【0021】前記添加剤としては、界面活性剤、放射線吸収性化合物等を挙げることができる。

【0022】前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーであるKP341(商品名、信越化学工業製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体であるポリフローNo.75、同No.95(商品名、共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF101、同EF204、EF301、同EF303、同EF352(商品名、新秋田化成製)、メガファックF171、同F172、同F173(商品名、大日本インキ化学工業製)、フロードFC430、同FC431、同FC135、同FC93(商品名、住友シリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンSC-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(商品名、旭硝子製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、反射防止膜材料の固形分100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0023】前記放射線吸収性化合物は、ハレーション防止効果をさらに改善する作用を有するものである。このような放射線吸収性化合物としては、例えば1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ジエチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,2,6,7-テトラメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,2,4,4',6,7-ヘキサメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニ

11

ル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1, 7-ビス(3-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1, 7-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、メチルバイオレット2B(C1 No. 42555)、マラカイトグリーン(C1 No. 42000)、ピクトリアブル-B(C1 No. 44045)、ニュートラルレッド(C1 No. 50040)、ソルベントイエロー-2(C1 No. 11020)、ソルベントイエロー-6(C1 No. 11390)、ソルベントイエロー-14(C1 No. 12055)、ソルベントイエロー-15(C1 No. 18820)、ソルベントイエロー-16(C1 No. 12700)、ソルベントイエロー-21(C1 No. 18690)、ソルベントイエロー-D-33(C1 No. 47000)、ソルベントイエロー-56(C1 No. 11021)、ソルベントオレンジ1(C1 No. 11920)、ソルベントオレンジ2(C1 No. 12100)、ソルベントオレンジ14(C1 No. 26020)、ソルベントレッド3(C1 No. 12010)、ソルベントレッド8(C1 No. 12715)、ソルベントレッド23(C1 No. 26100)、ソルベントレッド24(C1 No. 26105)、ソルベントレッド25(C1 No. 26110)、ソルベントレッド27(C1 No. 26125)、ソルベントレッド(C1 No. 45170B)、ディスパースレッド9(C1 No. 60505)、オイルスカーレット308(C1 No. 21260)、ソルベントブラウン(C1 No. 12020)、ディスパースイエロー-1(C1 No. 10345)、ディスパースイエロー-3(C1 No. 11855)、ディスパースイエロー-4(C1 No. 12770)、ディスパースイエロー-8(C1 No. 27090)、ディスパースイエロー-42(C1 No. 10338)、ディスパースオレンジ1(C1 No. 11080)、ディスパースオレンジ3(C1 No. 11005)、ディスパースオレンジ5(C1 No. 11100)、ディスパースオレンジ11(C1 No. 60700)、ディスパースレッド1(C1 No. 11110)、ディスパースレッド4(C1 No. 60755)、ディスパースレッド11(C1 No. 62015)、ディスパースレッド15(C1 No. 60710)、ディスパースレッド58(C1 No. 11135)等の油溶染料、分散染料または塩基性染料；ミケトンファストイエロー7G、ミケトンファストオレンジ-

12

5R(三井東圧化学製)、ホロン(サンド製)、マクロレックスイエロー6G(バイエル製)等のメチル系染料；イエローHM-1123、イエローHM-1134(三井東圧化学製)、5-メチル-1-フェニル-4-フェニルアゾビラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシビラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシイミダゾール等のビラゾール系またはイミダゾール系染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4, 4-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌピン234、チヌピン1130(チバガイギー製)等の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの放射線吸収性化合物の配合量は、反射防止膜材料の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

【0024】また、その他の添加剤として、保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を配合することもできる。

【0025】次に、本発明のレジストパターンの形成方法について説明する。まず、基板上に反射防止膜を所定の膜厚、例えば500~50, 000オングストロームとなるように塗布する。この際、反射防止膜材料の所定量を、例えば固形分濃度が5~20重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって溶液を調製し、この溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により基板上に塗布する。次いで、ペークして溶剤を揮発させるとともに、反射防止膜を熱硬化させて、レジスト溶液の調製溶剤に不溶とする。この際のペーク温度は、例えば90~250℃程度である。

【0026】前記反射防止膜材料溶液の調製に使用される溶剤としては、反射防止膜材料を溶解しうる溶剤、例えば2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、酪酸-3-メチル-3-メトキシブチル、プロピオノ酸-3-メチル-3-メトキシブチル、ジグライム、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸エチル、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等を適宜選定して使用する。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0027】前記溶剤には、所望により、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアルセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、蔥酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、N-メチルピロリドン等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0028】前記のようにして基板上に反射防止膜を形成したのち、該反射防止膜上にレジストを所定の膜厚となるように塗布し、プレベークしてレジスト膜中の溶剤を揮発させて、レジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調整されるが、通常、30~200°C程度、好ましくは50~150°Cである。

【0029】レジスト膜を形成する際には、各レジストを適当な溶剤中に、固体分濃度が例えば5~50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過して、溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等の基板の反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できることは言うまでもない。

【0030】本発明におけるレジストパターンの形成に使用されるレジストとしては、ノボラック樹脂とキノンジアジド系感放射線剤とからなるポジ型レジストのほか、例えばアルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト、感放射線性酸発生剤を含有する化学增幅型レジスト等を使用することができる。

【0031】その後、レジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等の適当な放射線を所定パターン形状に照射（以下、「露光」という。）し、次いで現像し、洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを形成する。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後にペーリングを行ってよい。最後に、レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて反射防止膜の乾式エッチングを行い、基板加工用のレジストパターンを得る。

【0032】本発明におけるレジストパターンの形成に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-ブロピルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -ブロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチ

ルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。各実施例および比較例で使用したレジストの種類は、下記のとおりである。

【0034】レジストの種類

レジストA：ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル系感光剤とからなるポジ型レジスト（商品名PFR IX120、日本合成ゴム製）。

レジストB：水酸基の50%を γ -ブトキシカルボニル化したポリヒドロキシスチレン（Mw=10,000）100重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（感放射線性酸発生剤）2重量部およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート306重量部を均一に混合したのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した溶液からなる化学增幅型ポジ型レジスト。

【0035】レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価は、下記の要領で行った。

レジストパターンの形成

アルミニウムを厚さ0.2μmにスパッタリングしたシリコンウエハー（直径4インチ）上に、反射防止膜材料を膜厚0.2μmにスピンドルコートして反射防止膜を形成したのち、170°Cのホットプレート上で2分間ベークした。その後、該反射防止膜上にレジストを膜厚1.5μmにスピンドルコートしてレジスト膜を形成し、90°Cのホットプレート上で2分間プレベークした。次いで、縮小投影露光機として、レジストAの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505i6A（開口数=0.45、波長=365nm）を用い、またレジストBの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505EX（開口数=0.42、波長=248nm）を用いて、0.6μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間（以下、「最適露光時間」という。）だけ露光を行った。次いで、110°Cのホットプレート上で1分間露光後ペーリングを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

レジストBの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505EX（開口数=0.42、波長=248nm）を用いて、0.6μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間（以下、「最適露光時間」という。）だけ露光を行った。次いで、110°Cのホットプレート上で1分間露光後ペーリングを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0036】反射防止膜の性能評価

ハレーション防止効果：深さ $0.6\text{ }\mu\text{m}$ および径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のホールパターンを有するアルミニウム基板上に、反射防止膜材料を膜厚 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ にスピンドルコートして反射防止膜を形成し、 170°C のホットプレート上で2分間ベークしたのち、該反射防止膜上にレジストを前記レジストパターンの形成と同様にしてスピンドルコートしてレジスト膜を形成し、次いでホールパターンの中央部に最適露光時間だけ露光して $1\text{ }\mu\text{m}$ 幅のラインパターンを形成し、最適露光時間におけるパターンのハレーションによるえぐれの深さ（以下、「ノッキング深さ」という。）を調べた。ノッキング深さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 幅のラインパターンに占める割合が、10%より小さいときをハレーション防止効果が優、10~20%であるときをハレーション防止効果が良、20%を超えるときをハレーション防止効果が不良と判定した。

【0037】昇華性：石英ガラス基板上に反射防止膜材料をスピンドルコートして反射防止膜を形成し、 150°C のホットプレート上で1分間ベークしたのち、（株）日立製作所製自記分光光度計U-3210を用いて、 300 nm 以上の波長における吸収極大(λ_{\max})の吸光度(A)を測定し、続いて、さらに 180°C のホットプレート上で5分間ベークし、前記と同様にして吸光度(B)を測定した。 $(A-B) \times 100/A$ (%)を昇華率とし、その値が、3%以下のときを昇華性が良、3%を超えるときを昇華性が不良と判定した。

【0038】インターミキシング（解像度）：前記ハレーション防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレベーキング、露光および現像を行い、解像された最小のレジストパターンの寸法を走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

インターミキシング（現像性）：前記ハレーション防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレベーキング、露光および現像を行い、反射防止膜またはレジスト膜の残渣によるスカムや現像残りの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0039】耐熱性：レジストパターンを形成したのち、 140°C のホットプレート上で2分間露光後ベーキングを行い、走査型電子顕微鏡を用いてパターンの変形の有無および程度を調べた。

【0040】乾式エッチング性：前記レジストパターンの形成と同様にしてそれぞれ形成した反射防止膜およびレジスト膜を、乾式エッチング装置DEM-451（日電アネルバ製）を用いて酸素プラズマにより乾式エッチング（圧力： 15 Pa 、RF電力： 300 W 、エッティングガス：酸素）を行い、反射防止膜とレジスト膜とのエッティング速度比P（下記式）を測定した。

$$P = R_a / R_r$$

ここで、 R_a は反射防止膜のエッティング速度、 R_r はレジスト膜のエッティング速度である。Pが、1.5を超えるときを乾式エッティング性が優、0.9~1.5のときを乾式エッティング性が良、0.9より小さいときを乾式エッティング性が不良と判定した。

【0041】保存安定性：調製直後の反射防止膜材料溶液の 25°C における粘度(C)をE型粘度計（東京計器製）を用いて測定し、また、この反射防止膜材料溶液を室温で3ヵ月間保存したのち、前記と同様にして粘度(D)を測定した。 $(D-C) \times 100/C$ (%)を保存安定性の指標とし、その値が、2%より小さいときは保存安定性が優、2~5%のときは保存安定性が良、5%を超えるときは保存安定性が不良と判定した。

【0042】各実施例で使用した反射防止膜材料は、下記合成例に従って製造した。ここで、部および%は重量に基づく。なお、比較例5以外の各比較例で使用した反射防止膜材料は、表1に示す。

合成例1

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリジルメタクリレート20部、4'-（3-メチル-4-メトキシシンナモイル）フェニルアクリレート40部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を 80°C に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を 25°C に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜A」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸/グリジルメタクリレート/4'-（3-メチル-4-メトキシシンナモイル）フェニルアクリレートの共重合割合は、 $10/20/37$ （部）であった。

【0043】合成例2

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリジルメタクリレート20部、4'-（4-メトキシ- α -シアノシンナモイル）フェニルアクリレート35部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を 80°C に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を 25°C に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜B」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸/グリジルメタクリレート/4'-（4-メトキシ- α -シアノシンナモイル）フェニルアクリレートの共重合割合は、 $10/20/32$ （部）であった。

【0044】合成例3

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、アクリル酸10部、グリジルアクリレート20部、4'-（4-メチルシンナモイル）フェニルアクリレート40部、シクロヘキシルメタクリレート25部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を 80°C に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を 25°C に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜C」とする。なお、前記反射防止膜材料のアクリル酸/グリジルアクリレート/4'-（4-メチルシンナモイル）フェニルアクリレートの共重合割合は、 $10/20/32$ （部）であった。

間パブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜C」とする。なお、前記反射防止膜材料のアクリル酸/グリジルメタクリレート/4'-(4-メチルシンナモイル)フェニルアクリレート/シクロヘキシルメタクリレートの共重合割合は、10/20/38/24(部)であった。

【0045】合成例4

搅拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリジルメタクリレート20部、4'-(4-メトキシシンナモイル)フェニルアクリレート40部、n-ヘキシルメタクリレート25部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜D」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸/グリジルメタクリレート/4'-(4-メトキシシンナモイル)フェニルアクリレート/n-ヘキシルアクリレートの共重合割合は、10/20/37/23(部)であった。

【0046】合成例5

搅拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリジルメタクリレート20部、4'-(4-メトキシシンナモイル)フェニルメタクリレート40部、ジシクロペンタジエニルメタクリレート30部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜E」とする。なお、前記反射

10

防止膜材料のメタクリル酸/グリジルメタクリレート/4'-(4-メトキシシンナモイル)フェニルメタクリレート/ジシクロペンタジエニルメタクリレートの共重合割合は、10/20/37/29(部)であった。

【0047】合成例6

搅拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、グリジルメタクリレート40部、4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェニルアクリレート40部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間パブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜F」とする。なお、前記反射防止膜材料のグリジルメタクリレート/4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェニルアクリレートの共重合割合は、40/35(部)であった。

【0048】実施例1~10

合成例1~5で得た各反射防止膜材料を3-メトキシプロピオン酸メチルで希釈して、固形分濃度10%の均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、反射防止膜材料溶液を調製した。この溶液を用い、前記のようにしてレジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0049】比較例1~5

表1に示す反射防止膜および合成例6で得た反射防止膜材料から形成した反射防止膜を使用した以外は、各実施例と同様にして、レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0050】

【表1】

20

30

表 1

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	(*)1	(*)2
レジストの種類	A	A	A	A	A	A	A	A
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	良	良
昇華性	良	良	良	良	良	-	不良	不良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.40 良	0.42 スカム 有	0.40 スカム 有
耐熱性	良	良	良	良	良	良	不良	良
乾式エッティング性	優	優	優	優	優	-	優	不良
保存安定性	良	良	優	優	優	-	良	良

(*)1 ポリ(ブテンスルホン)とクマリン504(エクサイトン社製)との重量比8:1の混合物を、シクロペンタノンに溶解した溶液から形成。

(*)2 ポリアミック酸(オキシジアニリン/ピロメリット酸2無水物)と、クルクミン、ピクシン、スタンオレンジGとの重量比10:8:1:1の混合物を、シクロヘキサン/N-メチル-2-ピロリドン2:1(重量比)混合溶媒に溶解した溶液から形成。
この場合の反射防止膜のベーキング条件は、昇華性試験を除き、200°Cで10分間とした。

【0051】

【表2】

表 2

	実 施 例					比 較 例	
	6	7	8	9	10	4	5
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	F
レジストの種類	B	B	B	B	B	B	B
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	-
昇華性	良	良	良	良	良	-	良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.32 良	0.33 良	0.32 良	0.32 良	0.32 良	0.34 良	0.55 スカム・現 像残り有り
耐熱性	良	良	良	良	良	良	良
乾式エッティング性	優	優	優	優	優	-	-
保存安定性	良	良	優	優	優	-	-

【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の反射防止膜は、ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および

保存安定性が良好であり、解像度、精度等に優れたレジストパターンをもたらすことができる。したがって、本発明の反射防止膜およびレジストパターンの形成方法は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大きい。

フロントページの続き

(72) 発明者 三浦 孝夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-118656
 (43)Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.CI. G03F 7/11
 H01L 21/027

(21)Application number : 04-288131
 (22)Date of filing : 05.10.1992

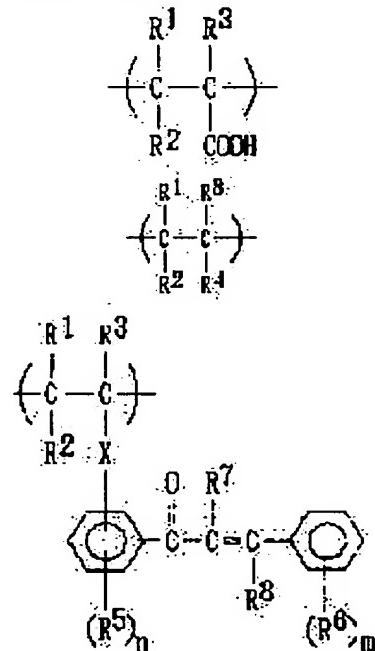
(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
 (72)Inventor : NEMOTO HIROAKI
 ENDO MASAYUKI
 ISAMOTO YOSHITSUGU
 MIURA TAKAO

(54) REFLECTION PREVENTING FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance antihalation effect, to prevent sublimation of a radiation absorbing material in a reflection preventing film and occurrence of intermixing, and to obtain superior heat resistance by incorporating a copolymer having at least each one kind of specified repeating unit.

CONSTITUTION: The reflection preventing film contains at least one kind of repeating unit represented by formulae I-III in which each of R₁-R₃ is, independently, H or an organic group and R₁>R₂ in formula II; R₄ is an organic group having an epoxy group; X is a divalent group; each of R₅ and R₆ is, independently, H, OH, halogen, or amino; each of R₇ and R₈ is, independently, an organic group; and each of n and m is an integer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3082473

[Date of registration] 30.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The antireflection film characterized by containing the copolymer which has one or more sorts of repeating units expressed with the repeating unit expressed with the following type (1), the repeating unit expressed with the following type (2), and the following type (3), respectively.

[Formula 1]



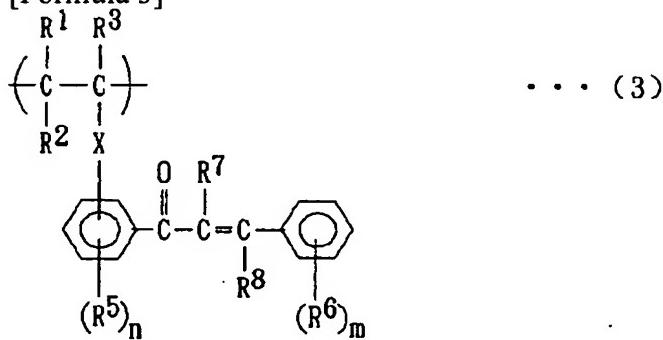
In [type (1), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or they may differ from each other, and show a hydrogen atom or an organic radical.]

[Formula 2]



In [type (2), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or you may differ, a hydrogen atom or an organic radical is shown, and R4 shows an epoxy group content organic radical.]

[Formula 3]



In [type (3), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or they may differ. A hydrogen atom or an organic radical is shown and it is X. A divalent radical or single bond is shown. R5 and R6 may be mutually the same, or they may differ. A hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, the amino group, a nitro group, or an organic radical is shown, R7 and R8 may be mutually the same, or you may differ, a hydrogen atom, a halogen atom, the amino group, or an organic radical is shown, n is the integer of 1-4, and m is the integer of 1-5.]

[Claim 2] The formation approach of the resist pattern which in forming a resist pattern by applying a resist, forming the resist film on a substrate, irradiating a radiation on this resist film at a predetermined pattern configuration, and subsequently developing negatives is beforehand characterized by forming the resist film after forming the antireflection film according to claim 1 on a substrate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the formation approach of a resist pattern of using this antireflection film for the antireflection film useful to micro processing in the lithography process which uses various kinds of radiations, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the manufacture field of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, detailed-ization of the processing size in a lithography process is progressing, and development of the technique which makes possible micro processing in subhalf micron order is furthered in recent years. In this lithography process, the desired pattern has been obtained by usually applying on a substrate resists, such as a positive resist which consists of novolak resin and a quinone diazide system sensitization agent, by the thickness of 0.5-10 micrometers, imprinting a mask pattern and developing negatives with a suitable developer with a contraction projection aligner (stepper). On however, substrate front faces, such as aluminium alloys, such as aluminum with a high reflection factor, an aluminum-silicon alloy, an aluminum-silicon-copper alloy, etc. which are used for this process, polish recon, and tungsten silicide Moreover, since the radiation irradiated depending on exposure wavelength (for example, far ultraviolet rays etc.) reflects and halation arises on other substrate front faces, such as silicon, a radiation arrives also at the field which must not irradiate a radiation and there is a problem that a detailed resist pattern cannot reappear correctly. In order to solve this problem, conventionally, absorption-of-radiation agents, such as a color, are added to a positive resist, the radiolucency of this resist is made low, and the approach of controlling reflection in the substrate front face at the time of radiation irradiation is tried. However, since the irradiated radiation cannot fully reach even the deep part of the resist film by the approach of adding such an absorption-of-radiation agent, the configuration of a resist pattern gets worse, sensibility, resolution, the depth of focus, etc. fall, the preservation stability of a resist falls, the resist engine performance falls, or development nature gets worse, and there is a problem of resolution falling. Then, the antireflection film which absorbs the radiation which irradiated on the substrate front face of high reflexivity as what is replaced with said approach is formed, reflection is suppressed, and the method of preventing halation is proposed. Although inorganic film, such as the titanium film formed by approaches, such as vacuum deposition, CVD, and sputtering, titanium-dioxide film, titanium nitride film, chromic oxide film, carbon film, or alpha-silicone film, is first known as such an antireflection film, since it has conductivity, these inorganic system antireflection films are not applicable to manufacture of an integrated circuit, or have a fault, such as needing special equipments, such as a vacuum evaporation system, a CVD system, and a sputtering system, for formation of an antireflection film. In order to compensate the fault in this inorganic system antireflection film, the organic system antireflection film which consists of a polyamine acid (**) polymer or a sulfone (**) polymer, and a color especially is proposed (for example, refer to JP,59-93448,A). This antireflection film can be applied on a substrate by the same approach as a resist without needing special equipment by there being no conductivity and dissolving in a suitable solvent. However, a polyamine acid (**) polymer or a sulfone (**) polymer, and a color and the becoming antireflection film In order to be fully unable to prevent halation since the addition of a (b) color is restrained, but for a part of color to sublime out of an antireflection film into (b) baking and a dry etching process The antihalation effectiveness falls remarkably, or causes contamination of equipment, and it is slightly mixed with a resist (Ha) (this is called INTAMIKISHINGU.). Accumulate, cause the fall of the resolution of a resist, development nature, etc., and (d) thermal resistance is bad. It is easy to cause deformation of a resist pattern at the time of baking after radiation irradiation, and dry etching. Or since the

etch rates of the antireflection film are the etch rate of a resist, and below equivalent in case it imprints to the antireflection film by the dry etching after developing a (e) resist pattern, a resist pattern receives damage and there is a problem of being unable to perform an exact pattern imprint.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is to provide with the formation approach of a resist pattern the antireflection film which can form the resist pattern which conquered said many conventional problems, the antihalation effectiveness was high, and the radiation absorptivity ingredient in an antireflection film did not sublimate, did not produce INTAMIKISHINGU, was excellent in thermal resistance, and dry etching nature and preservation stability were good, and was excellent in resolution, precision, etc., and a list.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The antireflection film of this invention is characterized by containing the copolymer which has one or more sorts of repeating units expressed with the repeating unit expressed with the following type (1), the repeating unit expressed with the following type (2), and the following type (3), respectively.

[Formula 1] In [type (1), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or they may differ from each other, and show a hydrogen atom or an organic radical.]

[Formula 2] In [type (2), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or you may differ, a hydrogen atom or an organic radical is shown, and R4 shows an epoxy group content organic radical.]

[Formula 3] In [type (3), R1, R2, and R3 may be mutually the same, or they may differ. A hydrogen atom or an organic radical is shown and it is X. A divalent radical is shown, and R5 and R6 may be mutually the same, or they may differ. a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, the amino group, a nitro group, or an organic radical is shown, R7 and R8 may be mutually the same, or you may differ, a hydrogen atom, a halogen atom, the amino group, or an organic radical is shown, n is the integer of 1-4, and m is the integer of 1-5.] Moreover, in forming a resist pattern by applying a resist, forming the resist film on a substrate, irradiating a radiation on this resist film at a predetermined pattern configuration, and subsequently developing negatives, beforehand, after the formation approach of the resist pattern of this invention forms said antireflection film on a substrate, it is characterized by forming the resist film.

[0005] Although this invention is explained to a detail below, thereby, the purpose, the configuration, and effectiveness of this invention will become clear. The monomer corresponding to the repeating unit to which the copolymer which constitutes the antireflection film of this invention is expressed with said formula (1) The monomer corresponding to the repeating unit expressed with (it is hereafter called an "unsaturated-carboxylic-acid monomer") and said formula (2) (It is hereafter called an "epoxy group content partial saturation monomer") And it can manufacture by [of the monomer (henceforth a "cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer") corresponding to the repeating unit expressed with said formula (3)] copolymerizing one or more sorts, respectively.

[0006] In a formula (1) as an organic radical of R1-R3 for example, alkyl group (for example, alkyl group of carbon numbers 1-10, such as methyl group and ethyl group); -- carboxyl group; -- a carboxy alkyl group (for example, a carboxymethyl radical --) the carboxy alkyl group; alkoxy carbonyl group (for example, a methoxycarbonyl group --) of the carbon numbers 2-10, such as a carboxy ethyl group and a carboxy propyl group alkoxy carbonyl group [of the carbon numbers 2-10, such as an ethoxycarbonyl radical,]; -- an acyloxy radical (for example, an acyloxy radical --) the acyloxy radical; aryl group (for example, a phenyl group --) of the carbon numbers 2-10, such as a propionyloxy radical and a benzoyloxy radical aryl group [of the carbon numbers 6-10, such as a KUMENIRU radical,]; -- aralkyl radical (for example, aralkyl radical of carbon numbers 7-12, such as benzyl); -- an alkoxy group (for example, a methoxy group --) alkoxy group [of the carbon numbers 1-10, such as an ethoxy radical,]; -- annular -- alkyl group (for example, annular alkyl group of carbon numbers 3-10, such as cyclohexyl radical); cyano group; -- an amide group etc. can be mentioned.

[0007] As such an unsaturated-carboxylic-acid monomer For example, (meta), an acrylic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, an atropic acid, 3-acyloxy (meta) acrylic acid, A 3-benzoyloxy (meta) acrylic acid, alpha-benzyl acrylic acid, Partial saturation monocarboxylic acid, such as alpha-methoxy acrylic acid and 3-cyclohexyl (meta) acrylic acid; A fumaric acid, Partial saturation polycarboxylic acid, such as a maleic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, and an itaconic acid; The monomethyl ester of said partial saturation polycarboxylic acid, Isolation carboxyl group content ester, such as monoethyl ester, Monod n-propyl ester, and Monod n-butyl ester; The isolation carboxyl group content nitril derivative of said partial saturation polycarboxylic acid, The isolation carboxyl group content amide derivative of said partial saturation

· polycarboxylic acid etc. can be mentioned. According to the property of a request of an antireflection film, these unsaturated-carboxylic-acid monomers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0008] In a formula (2) moreover, as an organic radical of R1-R3 The same thing as a formula (1) can be mentioned. As an epoxy group content organic radical of R4 For example, an epoxy group content alkyl group (for example, epoxy group content alkyl group of the carbon numbers 2-10, such as an epoxy ethyl group and a glycidyl group); said epoxy group content alkyl group A -O-radical or -OR9-radical (however, R9 is alkylene groups, such as a methylene group and ethylene.) The epoxy group content ether group combined with the principal chain carbon atom which constitutes the repeating unit which minds and is expressed with a formula (2) (for example, epoxy group content ether group of carbon numbers 2-10), said epoxy group content alkyl group -- -COOR9-radical a -COO-radical -- or -- (however, R9 is alkylene groups, such as a methylene group and ethylene.) The epoxy group content ester group combined with the principal chain carbon atom which constitutes the repeating unit which minds and is expressed with a formula (2) can be mentioned (for example, epoxy group content ester group of carbon numbers 3-10).

[0009] As such an epoxy group content partial saturation monomer, the vinyl ether of 3, a 4-epoxy-1-butene, 3, 4-epoxy-2-methylbutene, vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, glycidyl (meta) acrylate, and hydroxyethyl (meta) acrylate, the glycidyl ether of hydroxyethyl (meta) acrylate, etc. can be mentioned, for example. According to the property of a request of an antireflection film, these epoxy group content partial saturation monomers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0010] In a formula (3) furthermore, as an organic radical of R1-R3 for example, the same thing as a formula (1) -- it can mention -- an X-COO-radical, a -COOR9-radical, a -O-radical, and -OR9-radical as a divalent radical -- for example, -- (however, R9 is alkylene groups, such as a methylene group and ethylene.) etc. -- it can mention, and as an organic radical of R5 and R6, an alkenyl radical besides the same thing as a formula (1), an annular alkyloxy radical, etc. can be mentioned, for example, and the same thing as a formula (1) can be mentioned as an organic radical of R7 and R8, for example.

[0011] As such a cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer For example, a 4'-cinnamoyl phenol and 4'-(4-hydroxy cinnamoyl) phenol, A 4'-(4-methyl cinnamoyl) phenol and 4'-(3, 4-dimethyl cinnamoyl) phenol, A 4'-(3-methoxy-4-methyl cinnamoyl) phenol and 4'-(4-ethyl cinnamoyl) phenol, A 4'-(4-isopropyl cinnamoyl) phenol and 4'-(4-methoxycinnamoyl) phenol, A 4'-(2-methoxycinnamoyl) phenol and 2'-(4-methoxycinnamoyl) phenol, A 4'-(3, 4-dimethoxy cinnamoyl) phenol and 4'-(4-methoxy-alpha-cinnamoyl) phenol, A 4'-(3, 4, 5-trimethoxy cinnamoyl) phenol and 4'-(4-nitro cinnamoyl) phenol, A 4'-(4-nitro-3-chloro cinnamoyl) phenol and 4'-(alpha-chloro-4-amino cinnamoyl) phenol, A 4'-(alpha-cyano-beta-allyl compound -3, 4-dimethoxy cinnamoyl) phenol, A 4'-(beta-isopropenyl -3, 4, 5-trimethoxy cinnamoyl) phenol, A 4'-(2-nitro-3-BENSHIRU-4-methoxycinnamoyl) phenol, A 4'-(2-nitro cinnamoyl) phenol and 4'-(3-methyl-4-nitro cinnamoyl) phenol, A 2'-(4-methoxycinnamoyl)-4'-methoxy phenol, A 4'-(3, 4-dioxo RENIRU cinnamoyl) phenol and 4'-(alpha-cyano-4-amino cinnamoyl) phenol, A 4'-(alpha-cyano-4-(N and N-dimethylamino) cinnamoyl) phenol, A 4'-(alpha-cyano-4-MORIHORINO cinnamoyl) phenol and 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenol, A 4'-(alpha-cyano-3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenol, A 4'-(3, 4-dimethoxy cinnamoyl)-2'-nitrophenol, 2'-methoxy-4'-(alpha-cyano-4-amino cinnamoyl) acrylate [of cinnamoyl phenols, such as a phenol,] (meta); -- ether [of said cinnamoyl phenols and hydroxyethyl (meta) acrylate]; -- vinyl ether [of said cinnamoyl phenols]; -- The allyl compound (meta) ether of said cinnamoyl phenols; 4'-cinnamoyl styrene, 4'-(4-hydroxy cinnamoyl) styrene and 4'-(4-methyl cinnamoyl) styrene, 4'-(3, 4-dimethyl cinnamoyl) styrene and 4'-(3-methoxy-4-methyl cinnamoyl) styrene, 4'-(4-ethyl cinnamoyl) styrene and 4'-(4-isopropyl cinnamoyl) styrene, 4'-(4-methoxycinnamoyl) styrene and 4'-(2-methoxycinnamoyl) styrene, 2'-(4-methoxycinnamoyl) styrene and 4'-(3, 4-dimethoxy cinnamoyl) styrene, 4'-(4-nitro cinnamoyl) styrene and 4'-(4-nitro-3-chloro cinnamoyl) styrene, 4'-(alpha-chloro-4-amino cinnamoyl) styrene and 4'-(alpha-cyano-beta-allyl compound -3, 4-dimethoxy cinnamoyl) styrene, 4'-(2-nitro-3-BENSHIRU-4-methoxycinnamoyl) styrene, 4'-(2-nitro cinnamoyl) phenol and 4'-(3-methyl-4-nitro cinnamoyl) styrene, 2'-(4-methoxycinnamoyl)-4'-methoxy styrene and 4'-(3, 4-dioxo RENIRU cinnamoyl) styrene, 4'-(alpha-cyano-4-amino cinnamoyl) styrene and 4'-(alpha-cyano-4-(N and N-dimethylamino) cinnamoyl) styrene, 4'-(alpha-cyano-4-MORIHORINO cinnamoyl) styrene and 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) styrene, 4'-(alpha-cyano-3-methyl-4-methoxycinnamoyl) styrene, a 4'-(3, 4-dimethoxy cinnamoyl)-2'-nitrophenol, 2'-methoxy-4'-(alpha-cyano-4-AMINOSHI cinnamoyl) styrene, etc. can be mentioned. According to the property of a request of an antireflection film, these cinnamoyl phenyl group content partial saturation

monomers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0012] The copolymerization ratio of each monomer in the antireflection film of this invention an unsaturated-carboxylic-acid monomer -- usually -- 2-50-mol % -- desirable -- 5-45-mol % -- It is 10-40-mol % especially preferably. An epoxy group content partial saturation monomer usually 5-60-mol % -- desirable -- 10-50-mol % -- especially -- desirable -- 15-45-mol % -- it is -- a cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer -- usually -- 2-60-mol % -- desirable -- 5-50-mol % -- it is 10-45-mol % especially preferably. Less than [2 mol %], when hardening according [an unsaturated-carboxylic-acid monomer] to baking is inadequate, there is a possibility that INTAMIKISHINGU may arise and 50-mol % is exceeded, there is an inclination for the preservation stability of a copolymer to fall. Moreover, less than [5 mol %], when hardening according [an epoxy group content partial saturation monomer] to baking is inadequate, there is a possibility that INTAMIKISHINGU may arise and 60-mol % is exceeded, there is an inclination for the preservation stability of a copolymer to fall. Furthermore, when there is a possibility that a cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer may become inadequate [less than / 2 mol % / the antihalation effectiveness] and 60-mol % is exceeded, there is an inclination for the preservation stability of a copolymer, spreading nature, etc. to fall.

[0013] the time of manufacturing the copolymer which constitutes the antireflection film of this invention -- except for an unsaturated-carboxylic-acid monomer, an epoxy group content partial saturation monomer, and a cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer -- ** -- copolymerization of the partial saturation monomer which has a high radical can be carried out, and, thereby, the preservation stability of a copolymer can be improved further. such ** -- as a partial saturation monomer which has a high radical For example, styrene, alpha methyl styrene, 4-methyl styrene, 2-hydroxystyrene, 4-hydroxystyrene, 4-t-butyl styrene, chloro methyl styrene, A divinylbenzene, a dimethyl vinyl styryl silane, isopropenyl styrene, 1-vinyl naphthalene, 2-vinyl naphthalene, 9-vinyl anthracene, 9-vinylcarbazole, a vinyl cyclohexene, ethylidene norbornene, A cyclopentadiene, cyclohexyl (meta) acrylate, adamanthyl (meta) acrylate, 1-naphthyl (meta) acrylate, 2-naphthyl (meta) acrylate, Dicyclopentanil(metha)acrylate, dihydrodicyclopentadienyl (meta) acrylate, Dihydrodicyclopentadienyl oxy-ethyl (meta) acrylate, 2-methacryloiloxy-ethyl phthalic acid, 2-methacryloyloxy ethylhexahydrophthalic acid, etc. are mentioned. these ** -- the partial saturation monomer which has a high radical -- independent -- or two or more sorts are used, mixing.

[0014] said ** -- the copolymerization ratio of the partial saturation monomer which has a high radical -- usually -- less than [50 mol %] -- desirable -- 10-40-mol % -- it is 15-35-mol % especially preferably.

When this copolymerization ratio exceeds 50-mol %, hardening by baking is inadequate, and INTAMIKISHINGU is produced, and there is a possibility that spreading nature may also become less bad.

[0015] Furthermore, in case the copolymer which constitutes the antireflection film of this invention is manufactured, copolymerization of the partial saturation monomer except said can be carried out in order to improve preservation stability, thermosetting, spreading nature, ring type etching nature, etc. As such a monomer, for example Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, Carboxylic-acid vinyl ester system compounds, such as caproic-acid vinyl; (meta) Acrylonitrile, Vinylcyanide system compounds, such as alpha-chloro acrylonitrile; Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, Unsaturated-carboxylic-acid ester system compounds, such as n-butyl (meta) acrylate and n-hexyl (meta) acrylate; Ethylene, Olefinic compounds, such as a propylene; A vinyl chloride, a vinylidene chloride, Halogenation olefinic compounds, such as vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, and hexafluoropropylene; A butadiene, An isoprene, a chloroprene, piperylene, 2, 3-dimethylbutadiene, Diene series, such as methyl pentadiene; Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, acrylic-acid (meta) vinyl, Partial saturation radical content unsaturated-carboxylic-acid ester, such as dimethyl vinyl methacryloyloxy methylsilane; 2-chloro ethyl vinyl ether, Halogen content vinyl system compound; 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, such as chloroacetic-acid vinyl and a chloroacetic-acid allyl compound, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, N-methylol (meta) acrylamide, Hydroxyl-group content vinyl system compounds, such as allyl alcohol; (meta) Acrylamide, (Meta) Amide group content vinyl system compounds, such as a crotonic-acid amide; carboxyl group content vinyl system compounds, such as 2-methacryloiloxy-ethyl succinic acid and 2-methacryloiloxy-ethyl maleic acid, etc. are mentioned. these partial saturation monomers -- independent -- or two or more sorts -- mixing -- it can be used -- the copolymerization ratio -- usually -- less than [30 mol %] -- it is less than [20 mol %] preferably.

[0016] The copolymer which constitutes the antireflection film of this invention can be manufactured with various polymerization gestalten, such as a bulk polymerization, a suspension polymerization, a massive-suspension polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, and a precipitation

polymerization, by proper approaches, such as a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, and coordination polymerization.

[0017] Moreover, said copolymer can take various structures, such as a random copolymer, a block copolymer, and a graft copolymer. In the case of said block copolymer, each polymer block Consisting only of any one sort of an unsaturated-carboxylic-acid monomer, an epoxy group content partial saturation monomer, and the cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer It can also consist of two or more sorts of these partial saturation monomers. In the case of said graft copolymer, each of a trunk polymer and a branch polymer Consisting only of any one sort of an unsaturated-carboxylic-acid monomer, an epoxy group content partial saturation monomer, and the cinnamoyl phenyl group content partial saturation monomer can also consist of two or more sorts of these partial saturation monomers.

[0018] The copolymer which constitutes the antireflection film of this invention can also be hydrogenated and used when a carbon-carbon unsaturated bond exists.

[0019] although the polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") of the copolymer which constitutes the antireflection film of this invention is suitably chosen according to the property of a request of the antireflection film -- usually -- 3,000-1,000,000 -- desirable -- 4,000-700,000 -- it is 5,000-500,000 especially preferably. If the inclination for the spreading nature at the time of forming an antireflection film as Mw is less than 3,000, membrane formation nature, etc. to fall is shown and 1,000,000 is exceeded, the solubility and spreading nature to a solvent, preservation stability, etc. may fall with the class of configuration monomer, a copolymerization ratio, etc.

[0020] Although the antireflection film of this invention consists of an ingredient (henceforth an "antireflection film ingredient") containing the copolymer which has one or more sorts of repeating units expressed with the repeating unit expressed with a formula (1), the repeating unit expressed with a formula (2), and a formula (3), respectively, unless the effectiveness of a request of this invention is spoiled, it can blend various additives with this antireflection film ingredient.

[0021] A surfactant, a radiation absorptivity compound, etc. can be mentioned as said additive.

[0022] Said surfactant has the operation which improves spreading nature, striae SHON, wettability, development nature, etc. As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, As a commercial item besides the Nonion system surfactants, such as a polyethylene-glycol JIRAU rate and polyethylene-glycol distearate For example, KP341 (a trade name, Shin-Etsu Chemical make) which is organosiloxane polymer, (Meta) poly flow No.75 which are an acrylic-acid system (**) polymer -- said -- No.95 (a trade name --) the product made from the Kyoeisha fats-and-oils chemical industry, and EFUTOPPU EF101 -- said -- EF204, EF301, said EF303, and said EF352 (a trade name --) new Akita -- formation -- make and the megger fuck F171 -- said -- F172 -- said -- F173 (a trade name --) the Dainippon Ink & Chemicals make, Fluorad FC430, said FC431, said FC135, and said FC93 (a trade name --) the Sumitomo 3M make, the Asahi guard AG710, and Sir chlorofluocarbon S-382 -- said -- SC-101 -- said -- SC-102 -- said -- SC-103 -- said -- SC-104 -- said -- SC-105 -- said -- SC-106 (a trade name, Asahi Glass make) etc. is mentioned. The loadings of these surfactants are usually below 10 weight sections preferably below 15 weight sections per solid content 100 weight section of an antireflection film ingredient.

[0023] Said radiation absorptivity compound has the operation which improves the antihalation effectiveness further. As such an absorption-of-radiation nature compound, for example 1, the 7-screw (4-hydroxyphenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (2, 4-dihydroxy phenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1-(4-hydroxyphenyl)-7-(2, 3, 4-trihydroxy phenyl)-1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) -4, the 4-dimethyl -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) -4, the 4-diethyl -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, 7-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) - 1, 2, 6, 7-tetramethyl - 1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, 7-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) - 1, 2, 4, 4', 6, 7-hexa methyl -1 and 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-ethoxy-4-hydroxyphenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-butoxy-4-hydroxyphenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-7-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-7-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene -3, 5-dione, 1, the 7-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) -1, 6-heptadiene -3, 5-dione, Methyl Violet 2B (Cl No.42555), Malachite Green (Cl No.42000), Victoria blue B (Cl No.44045), neutral red (Cl No.50040), solvent yellow 2 (Cl No.11020) and a solvent yellow -- 6 (Cl No.11390) -- solvent yellow 14 (Cl No.12055) and a solvent

yellow -- 15 (Cl No.18820) -- solvent yellow 16 (Cl No.12700) and a solvent yellow -- 21 (Cl No.18690) -- solvent yellow D-33 (CINo.47000) and a solvent yellow -- 56 (Cl No.11021) -- Solvent Orange 1 (Cl No.11920), solvent Orange 2 (Cl No.12100), Solvent Orange 14 (Cl No.26020), the solven tread 3 (Cl No.12010), The solven tread 8 (ClNo.12715), the solven tread 23 (Cl No.26100), The solven tread 24 (Cl No.26105), the solven tread 25 (ClNo.26110), The solven tread 27 (Cl No.26125), a solven tread (Cl No.45170B), the De Dis Perth red 9 (CINO.60505) and oil -- a scaw -- let 308 (Cl No.21260) -- Solvent Brown (Cl No.12020), De Dis Perth Hierro -1 (Cl No.10345), Disperse yellow 3 (Cl No.11855), De Dis Perth Hierro -4 (Cl No.12770), De Dis Perth Hierro -8 (Cl No.27090), De Dis Perth Hierro -42 (Cl No.10338), De Dis Perth Orange 1 (Cl No.11080), De Dis Perth Orange 3 (Cl No.11005), De Dis Perth Orange 5 (Cl No.11100), De Dis Perth Orange 11 (Cl No.60700), The De Dis Perth red 1 (Cl No.11110), the De Dis Perth red 4 (CINO.60755), The De Dis Perth red 11 (Cl No.62015), the De Dis Perth red 15 (Cl No.60710), The oil color, such as the De Dis Perth red 58 (Cl No.11135), A disperse dye or a basic dye; MIKETON fast yellow 7G, MIKETON fast Orange - 5R (Mitsui Toatsu Chemicals make), Methine dye; yellow HM-1123, such as holon (product made from a sand), and macro REXX yellow 6G (Bayer make), yellow HM-1134 (Mitsui Toatsu Chemicals make), A 5-methyl-1-phenyl-4-phenylazo pyrazole, a 1-phenyl-4-phenylazo-5-oxy-pyrazole, A pyrazole system or imidazole system colors, such as a 1-phenyl-4-phenylazo-5-methyl imidazole and a 1-phenyl-4-phenylazo-5-oxy-imidazole; A BIKUSHIN derivative, Fluorescent brighteners, such as NORUBIKUSHIN, stilbene, 4, and 4-diaminostilbene derivative, a coumarin derivative, and a pyrazoline derivative; ultraviolet ray absorbents, such as hydroxy azo dye, tinuvin 234, and tinuvin 1130 (Ciba-Geigy make), etc. are mentioned. The loadings of these radiation absorptivity compounds are usually below 50 weight sections preferably below the 100 weight sections per solid content 100 weight section of an antireflection film ingredient.

[0024] Moreover, a preservation stabilizer, a defoaming agent, an adhesion assistant, etc. can also be blended as other additives.

[0025] Next, the formation approach of the resist pattern of this invention is explained. First, on a substrate, an antireflection film is applied so that it may become predetermined thickness, for example, 500-50,000A. Under the present circumstances, by filtering the specified quantity of an antireflection film ingredient with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving in a solvent so that solid content concentration may become 5 - 20 % of the weight, a solution is prepared and this solution is applied on a substrate by approaches, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating. Subsequently, while volatilizing a solvent, heat curing of the antireflection film is carried out, and suppose at the preparation solvent of a resist solution that it is insoluble. The baking temperature in this case is about 90-250 degrees C.

[0026] As a solvent used for preparation of said antireflection film ingredient solution The solvent which may dissolve an antireflection-film ingredient, for example, 2-methoxy ethyl acetate, 2-ethoxyethyl acetate, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, A methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, dioxane, a tetrahydrofuran, 2-hydroxy methyl propionate, 2-hydroxy-ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Oxy-ethyl-acetate, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, and acetic-acid-3-methyl-3-methoxy butyl, Propionic-acid-3-methyl-3-methoxy butyl, butanoic acid-3-methyl-3-methoxy butyl, a jig lime, ethyl acetate, butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, pyruvic-acid ethyl, toluene, a xylene, a cyclohexane, etc. are used selecting them suitably. These solvents are independent, or they are used for them for two or more sorts, mixing.

[0027] In said solvent, by request, benzyl ethyl ether, dihexyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monopropyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, High boilers, such as 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, a phenyl cellosolve acetate, and N-methyl pyrrolidone, can also be added.

[0028] As it is the above, after forming the antireflection film on a substrate, on this antireflection film, it applies and prebake of the resist is carried out so that it may become predetermined thickness, the solvent in the resist film is volatilized, and the resist film is formed. Although the temperature of the prebake in this case is suitably adjusted according to the class of resist used etc., it is usually 50-150-degreeC preferably about [30-200 degrees] C.

[0029] In case the resist film is formed, in a suitable solvent, solid content concentration filters each resist with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving so that it may become 5 - 50 % of the

· weight, a solution is prepared, and this resist solution is applied on the antireflection film of substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, by approaches, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating. In addition, it cannot be overemphasized that a commercial resist solution can be used as it is in this case.

[0030] The negative resist which consists of other, for example, alkali, fusibility resin and a radiation-sensitive cross linking agent as a resist used for formation of the resist pattern in this invention, the chemistry magnification mold resist containing a radiation-sensitive acid generator, etc. can be used.

[positive resist / which consists of novolak resin and a feeling radiological agent of a quinone diazide system]

[0031] Then, according to the class of resist, a predetermined pattern configuration is irradiated (henceforth "exposure"), and subsequently suitable radiations, such as a visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, a gamma ray, a molecular beam, and an ion beam, are developed, and are washed, and a desired resist pattern is formed by drying. In order to raise in process [this], resolution, a pattern configuration, development nature, etc., baking may be performed after exposure. Dry etching of the antireflection film is performed at the last by using a resist pattern as a mask using gas plasma, such as oxygen plasma, and the resist pattern for substrate processing is obtained.

[0032] As a developer used for formation of the resist pattern in this invention For example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a specific silicate, Specific metasilicate, ammonia, ethylamine, n propylamine, Diethylamine, G n propylamine, triethylamine, methyl diethylamine, Dimethylethanolamine, triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, The alkaline water solution which dissolved the tetraethylammonium hydroxide, pyrrole, piperidine, choline, 1, 8-diazabicyclo-[5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo-[4, 3, 0]-5-nonane etc. can be mentioned. Moreover, optimum dose addition of alcohols, such as a water-soluble organic solvent, for example, a methanol, and ethanol, and the surfactant can also be carried out at these developers.

[0033]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given below and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to these examples, unless the summary is exceeded. The class of resist used in each example and the example of a comparison is as follows.

[0034] Class resist A of a resist: Positive resist which consists of novolak resin and a naphthoquinonediazide-5-sulfonate system sensitization agent (trade name PFR IX120, Japan Synthetic Rubber make).

Resist B: Chemistry magnification mold positive resist which consists of a solution filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures after mixing to homogeneity the polyhydroxy styrene (Mw=10,000) 100 weight section, the triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (radiation-sensitive acid generator) 2 weight section, and the propylene glycol methyl ether acetate 306 weight section which t-butoxycarbonyl-ized 50% of the hydroxyl group.

[0035] Formation of a resist pattern and the performance evaluation of an antireflection film were performed in the following way.

BEKU for 2 minutes on the hot plate of 170-degreeC after carrying out the spin coat of the antireflection film ingredient to 0.2 micrometers of thickness and forming an antireflection film on the silicon wafer (diameter of 4 inches) which carried out sputtering of the formation aluminum of a resist pattern to 0.2 micrometers in thickness. Then, on this antireflection film, the spin coat of the resist was carried out to 1.5 micrometers of thickness, the resist film was formed, and prebake was carried out for 2 minutes on the 90-degree C hot plate. Subsequently, in the case of Resist A, stepper NSRby NIKON CORP.1505i6A (numerical-aperture =0.45, wavelength = 365nm) is used as a reduced-projection-exposure machine. moreover, the case of Resist B -- NIKON Make -- the exposure time (it is hereafter called the "optimal exposure time".) which forms 0.6-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern with the line breadth of 1 to 1 using stepper NSR1505EX (numerical-aperture =0.42, wavelength = 248nm) only -- it exposed.

Subsequently, after performing baking after exposure for 1 minute on the hot plate of 110-degreeC, negatives were developed for 1 minute by 25-degreeC using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and it rinsed, and it dried and the resist pattern was formed.

[0036] The performance-evaluation antihalation effectiveness of an antireflection film : on the aluminum substrate which has a depth of 0.6 micrometers, and the hole pattern of 2 micrometers of diameters Carry out the spin coat of the antireflection film ingredient to 0.2 micrometers of thickness, and an antireflection film is formed. After BEKU for 2 minutes on a 170-degree C hot plate, on this antireflection film, carry out the spin coat of the resist like formation of said resist pattern, and the resist film is formed. Subsequently,

the depth by the halation of a pattern [in / only the optimal exposure time is exposed in the center section of the hole pattern, and the Rhine pattern of 1 micrometer width of face is formed in it, and / the optimal exposure time] which can be scooped out (it is hereafter called the "notching depth".) It investigated. The time of the antihalation effectiveness exceeding good and 20% for the time of the antihalation effectiveness being A and 10 - 20% about the time when the rate of occupying to the Rhine pattern whose notching depth is 1-micrometer width of face is smaller than 10% was judged as the antihalation effectiveness being poor.

[0037] Sublimability: After BEKU [on the quartz-glass substrate, having carried out the spin coat of the antireflection film ingredient forming the antireflection film and] for 1 minute on a 150-degree C hot plate, the absorbance (A) of the absorption maximum (lambda_max) in the wavelength of 300nm or more was measured, then, and the absorbance (B) was measured like the above. [using the recording spectrophotometer U-3210 by Hitachi, Ltd.] [on the 180 more-degree C hot plate] [for 5 minutes] (A-B) x100/A (%) was made into the rate of sublimation, and the value judged the time of sublimability exceeding good and 3% for the time of 3% or less as sublimability being poor.

[0038] INTAMIKISHINGU (resolution): Like evaluation of said antihalation effectiveness, formation of the antireflection film and the resist film, pre baking, exposure, and development were performed, and the dimension of the resolved minimum resist pattern was measured using the scanning electron microscope.

INTAMIKISHINGU (development nature): Like evaluation of said antihalation effectiveness, formation of the antireflection film and the resist film, pre baking, exposure, and development were performed, and Society for Cutting Up Men by the residue of the antireflection film or the resist film and extent of the development remainder were investigated using the scanning electron microscope.

[0039] Thermal resistance: After forming a resist pattern, baking after exposure was performed for 2 minutes on the 140-degree C hot plate, and the existence and extent of deformation of a pattern were investigated using the scanning electron microscope.

[0040] Dry-etching nature: The oxygen plasma performed dry etching (pressure: 15Pa, RF power:300W, etching gas:oxygen) for the antireflection film and resist film which were formed like formation of said resist pattern, respectively using dry type etching system DEM-451 (product made from Japanese ** Anelva), and the etching velocity ratio P of the antireflection film and the resist film (the following formula) was measured. $P = Ra/Rr$ -- here, Ra is the etch rate of the antireflection film and Rr is the etch rate of the resist film. Dry etching nature judged the time of dry etching nature being A, and 0.9-1.5 about the time of P exceeding 1.5 that the time when dry etching nature is smaller than good and 0.9 is poor.

[0041] Preservation stability: After measuring the viscosity (C) in 25 degrees C of the antireflection film ingredient solution immediately after preparation using E mold viscometer (Tokyo Keiki make) and saving this antireflection film ingredient solution for three months at a room temperature, viscosity (D) was measured like the above. $(D-C) \times 100 / C (%)$ was made into the index of preservation stability, and the time of preservation stability exceeding good and 5% for the time of preservation stability being A and 2 - 5% about the time when the value is smaller than 2% was judged as preservation stability being poor.

[0042] The antireflection film ingredient used in each example was manufactured according to the example of the following composition. Here, the section and % are based on weight. In addition, the antireflection film ingredient used in each example of a comparison other than example of comparison 5 is shown in Table 1.

After teaching the methacrylic-acid 10 section, the glycidyl methacrylate 20 section, the 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate 40 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 1 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film A." In addition, the copolymerization rate of the methacrylic acid / glycidyl methacrylate / 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate of said antireflection-film ingredient was 10/20/37 (section).

[0043] After teaching the methacrylic-acid 10 section, the glycidyl methacrylate 20 section, the 4'-(4-methoxy-alpha-cyano cinnamoyl) phenyl acrylate 35 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 2 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film

B." In addition, the copolymerization rate of the methacrylic acid / glycidyl methacrylate / 4'-(4-methoxy-alpha-cyano cinnamoyl) phenyl acrylate of said antireflection-film ingredient was 10/20/32 (section).
[0044] After teaching the acrylic-acid 10 section, the glycidyl acrylate 20 section, the 4'-(4-methyl cinnamoyl) phenyl acrylate 40 section, the cyclohexyl methacrylate 25 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 3 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film C." In addition, the copolymerization rate of the acrylic acid / glycidyl acrylate / 4'-(4-methyl cinnamoyl) phenyl acrylate / cyclohexyl methacrylate of said antireflection-film ingredient was 10/20/38/24 (section).

[0045] After teaching the methacrylic-acid 10 section, the glycidyl methacrylate 20 section, the 4'-(4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate 40 section, the n-hexyl methacrylate 25 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 4 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film D." In addition, the copolymerization rate of the methacrylic acid of said antireflection-film ingredient / glycidyl methacrylate / 4'-(4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate / n-hexyl acrylate was 10/20/37/23 (section).

[0046] After teaching the methacrylic-acid 10 section, the glycidyl methacrylate 20 section, the 4'-(4-methoxycinnamoyl) phenyl methacrylate 40 section, the dicyclopentadienyl methacrylate 30 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 5 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film E." In addition, the copolymerization rate of the methacrylic acid / glycidyl methacrylate / 4'-(4-methoxycinnamoyl) phenyl methacrylate / dicyclopentadienyl methacrylate of said antireflection-film ingredient was 10/20/37/29 (section).

[0047] After teaching the glycidyl methacrylate 40 section, the 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate 40 section, the 3-methoxy methyl propionate 350 section, and the azobisisobutyronitril 4 section to the separable flask equipped with synthetic example 6 agitator, the thermometer, and the cooling pipe and carrying out bubbling of the nitrogen gas to it for 15 minutes, the temperature up of the temperature of reaction mixture was carried out to 80 degrees C, and it carried out the polymerization to them for 4 hours. Subsequently, reaction mixture was cooled at 25 degrees C, and the antireflection film ingredient was obtained. Let this antireflection film ingredient be "an antireflection film F." In addition, the copolymerization rate of the glycidyl methacrylate / 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate of said antireflection-film ingredient was 40/35 (section).

[0048] After diluting with 3-methoxy methyl propionate each antireflection-film ingredient obtained in an example 1 - the examples 1-5 of 10 composition and considering as the homogeneity solution of 10% of solid content concentration, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the antireflection-film ingredient solution was prepared. Using this solution, as it was the above, formation of a resist pattern and the performance evaluation of an antireflection film were performed. An evaluation result is shown in Table 1 and 2.

[0049] Formation of a resist pattern and the performance evaluation of an antireflection film were performed like each example except having used the antireflection film formed from the antireflection film ingredient obtained in the antireflection film and the synthetic example 6 which are shown in one to example of comparison 5 table 1. An evaluation result is shown in Table 1 and 2.

[0050]

[Table 1]

表 1

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	(*)1	(*)2
レジストの種類	A	A	A	A	A	A	A	A
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	良	良
昇華性	良	良	良	良	良	—	不良	不良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.40 良	0.42 スカム 有	0.40 スカム 有
耐熱性	良	良	良	良	良	良	不良	良
乾式エッティング性	優	優	優	優	優	—	優	不良
保存安定性	良	良	優	優	優	—	良	良

(*)1 ポリ(ブテンスルホン)とクマリン504(エクサイトン社製)との重量比8:1の混合物を、シクロペンタノンに溶解した溶液から形成。

(*)2 ポリアミック酸(オキシジアニリン/ピロメリット酸2無水物)と、クルクミン、ビクシン、スタンオレンジGとの重量比10:8:1:1の混合物を、シクロヘキサン/N-メチル-2-ピロリドン2:1(重量比)混合溶媒に溶解した溶液から形成。この場合の反射防止膜のベーキング条件は、昇華性試験を除き、200°Cで10分間とした。

[0051]
[Table 2]

表 2

	実 施 例					比 較 例	
	6	7	8	9	10	4	5
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	F
レジストの種類	B	B	B	B	B	B	B
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	—
昇華性	良	良	良	良	良	—	良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.32 良	0.33 良	0.32 良	0.32 良	0.32 良	0.34 良	0.55 スカム・現 像残り有り
耐熱性	良	良	良	良	良	良	良
乾式エッティング性	優	優	優	優	優	—	—
保存安定性	良	良	優	優	優	—	—

[0052]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the antireflection film of this invention has the high antihalation effectiveness, and the radiation absorptivity ingredient in an antireflection film does not sublimate, but INTAMIKISHINGU is not produced and it excels in thermal resistance, and dry etching nature and preservation stability are good, and the resist pattern excellent in resolution, precision, etc. can be brought about. Therefore, the antireflection film of this invention and the formation approach of a resist pattern have the large place which contributes to manufacture of the integrated circuit of a high degree of integration especially.

[Translation done.]